



11 1.580.545

BREVET D'INVENTION

- (21) N° du procès verbal de dépôt 160.700 - Paris.
(22) Date de dépôt 26 juillet 1968, à 12 h 25 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 28 juillet 1969.
(46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 5 septembre 1969 (n° 36).
(51) Classification internationale A 61 k.
- (54) Laques et lotions de mise en plis, nouveaux copolymères et leur procédé de préparation.
- (72) Invention : Régine Passero née Perruche et André Viout.
- (71) Déposant : Société Anonyme dite : L'ORÉAL, résidant en France (Paris).

Mandataire : Michel Nony, 1, rue de Stockholm, Paris (8^e).

- (30) Priorité conventionnelle :
- (32) (33) (31) *Brevet déposé dans le Grand-Duché de Luxembourg le 28 juillet 1967,
n° 54.202 au nom de la demanderesse.*

On sait que l'on utilise actuellement couramment des résines naturelles ou synthétiques, le plus souvent mises en solutions hydro-alcooliques ou alcooliques pour réaliser des laques ou des lotions de mises en plis pour cheveux.

5 L'utilisation cosmétique de telles résines a pour objet d'aider à maintenir les cheveux dans la forme que l'on désire leur donner et d'améliorer leur apparence en leur conférant, notamment, un aspect plus brillant.

Il est déjà connu d'utiliser à cet effet des homopolymères tels
10 que la polyvinylpyrrolidone, des copolymères tels que le copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle, les copolymères esters acryliques/ acides monoéthyléniques insaturés, les copolymères anhydride maléique/ éther alcoyl-vinylques estérifiés ou amidifiés, ainsi que des copolymères acétate de vinyle/acides monoéthyléniques insaturés tels que
15 l'acide crotonique.

La présente invention concerne des copolymères qui permettent de réaliser des nouvelles compositions cosmétiques présentant de meilleures qualités que celles qui étaient connues jusqu'à ce jour.

Les copolymères utilisables selon l'invention permettent de réa-
20 liser des laques ou des lotions de mise en plis qui donnent lieu à la formation de film présentant un pouvoir laquant notablement supérieur à celui obtenu avec les résines déjà connues.

De plus, ces polymères conduisent à un durcissement très rapide du film formé, de sorte que pour un pouvoir laquant identique on peut
25 utiliser par exemple une quantité deux fois moindre de polymère utilisable selon l'invention que celle qui est nécessaire avec, par exemple, un polymère acétate de vinyle/acide crotonique de type connu.

Il en résulte que les compositions cosmétiques selon l'invention procurent d'excellents résultats tout en étant d'un prix de revient
30 moins élevé.

Les copolymères utilisables selon l'invention confèrent également aux laques et lotions de mise en plis d'autres avantages particulièrement intéressants.

Ils permettent de réaliser des films présentant une brillance
35 notablement supérieure à celle des copolymères couramment utilisés aujourd'hui.

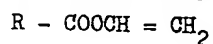
De plus, ils présentent une affinité notable pour le cheveu, ce qui présente le double avantage de conférer une meilleure tenue à la chevelure, par exemple lors de l'utilisation des nouveaux copolymères
40 dans des lotions de mise en plis, ainsi que de permettre le peignage de la chevelure sans destruction importante du film de copolymère. On sait en effet que lorsqu'on utilise des résines du type actuellement connu, le peignage provoque l'élimination quasi totale de ces résines

qui tombent sous forme d'une poudre blanche. Au contraire, dans le cas des compositions cosmétiques selon l'invention, le peignage est rendu possible, tandis que les films de copolymères peuvent néanmoins être facilement enlevés par brossage ou par lavage à l'aide d'un shampoing de type conventionnel.

Enfin, il est remarquable que les compositions cosmétiques selon l'invention qui présentent déjà un nombre important d'avantages par rapport aux compositions connues se caractérisent par la formation d'un film qui présente une faible hygroscopicité de sorte qu'il permet d'obtenir des coiffures qui restent stables même en présence prolongée d'une humidité atmosphérique élevée.

La Société demanderesse a déjà imaginé d'utiliser des compositions cosmétiques de copolymères obtenus par copolymérisation d'acétate de vinyle, d'acide crotonique et d'au moins un autre monomère polymérisable choisi dans le groupe que constituent :

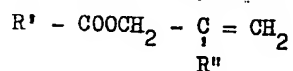
- les esters vinyliques de formule :



dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 10 à 22 atomes de carbone,

- les esters allyliques et les esters méthallyliques de formule :



dans laquelle :

R' représente un radical hydrocarboné à chaîne saturée linéaire ou ramifiée comportant de 10 à 22 atomes de carbone, et

R'' représente un atome d'hydrogène ou le radical $-CH_3$.

Ces copolymères contiennent de préférence de 63 à 88 % d'acétate de vinyle, de 5 à 15 % et de préférence de 7 à 12 % d'acide crotonique et de 5 à 25 % d'esters vinyliques, d'esters allyliques ou d'esters méthallyliques.

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue une composition cosmétique telle qu'une laque ou une lotion de mise en plis caractérisée par le fait qu'elle contient en solution dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des trois groupes suivants :

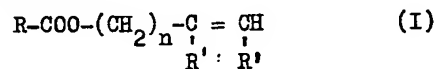
- le premier groupe étant constitué par les esters d'alcools insaturés et d'acides carboxyliques saturés à courte chaîne, les esters d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés, les chaînes carbonées présentes dans ces composés pouvant être éventuellement interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents, tels que, -O-, -S-,

-NH-, et pouvant également présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome.

- le second groupe étant constitué par les acides insaturés dont les chaînes carbonées peuvent éventuellement être interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe tels que -O-, -S-, -NH-, et peuvent présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome,

- le troisième groupe étant constitué par les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés du second groupe et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoyl-vinyls, les éthers alcoyl-allyls, les éthers alcoyl-méthallyls ou les éthers alcoyl-crotyls, et les α -oléfines.

Parmi les monomères du premier groupe, on peut utiliser conformément à l'invention, les esters insaturés d'acides carboxyliques à courte chaîne de formule :

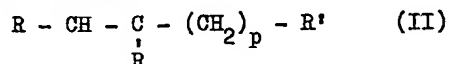


dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné saturé linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

n représente un nombre égal à 0 ou 1,

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone, ou encore, les esters saturés à courte chaîne d'acides insaturés de formule :



dans laquelle :

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,

p est un nombre entier ayant une valeur comprise entre 0 et 10,

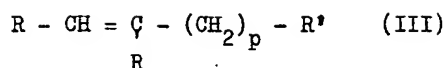
R' représente le radical -COOR'' ou le radical



dans lesquels :

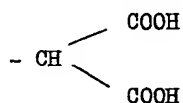
R'' représente un radical hydrocarboné linéaire saturé comportant de 1 à 8 atomes de carbone.

Parmi les monomères du second groupe, on peut utiliser en particulier les monomères représentés par la formule suivante :

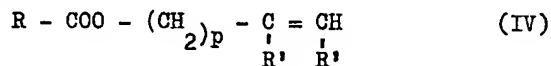


dans laquelle

- R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,
 p est un nombre entier compris entre 0 et 10,
 R' représente soit le radical -COOH soit le radical



Parmi les monomères du troisième groupe on peut utiliser en particulier les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, qui ont pour formule :



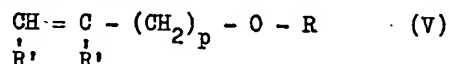
dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée saturée ou insaturée comportant de 8 à 22 atomes de carbone,

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,

p est un nombre entier pouvant prendre la valeur 0 ou 1,

- . les esters d'acides insaturés de formule III ci-dessus et d'un alcool comportant 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline,
- . les éthers de formule :



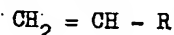
dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 2 à 18 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé ou alcoylé, et dont la chaîne carbonée comporte des groupements intermédiaires tels que des hétéroatomes,

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone

p représente un nombre entier égal à 0 ou à 1,

- . les α -oléfines de formule :



dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné linéaire comportant de 4 à 18 atomes de carbone.

Parmi les monomères du premier groupe, on peut utiliser plus particulièrement selon l'invention :

l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle,

l'acétate de méthallyle, le propionate de méthallyle, le butyrate de méthallyle, l'acétate d'allyle, le propionate d'allyle, le butyrate d'allyle, l'acétate de crotyle, le propionate de crotyle, le butyrate de crotyle, le crotonate de méthyle, le crotonate de butyle, le crotonate d'octyle, le vinylacétate d'éthyle, l'allylacétate de butyle, 5 l'allylacétate d'hexyle, l'allyloxy acétate d'éthyle, l'allyloxy acétate d'octyle, l'allylthio acétate d'éthyle, l'allylthio acétate d'octyle, l'allylamino acétate d'éthyle, l'allylamino acétate d'octyle, l'allylmalonate de diéthyle, l'undécylénate de méthyle, le crotyloxy- 10 acétate de butyle, le méthallyloxyacétate d'éthyle, le vinyloxyacétate d'éthyle.

Parmi les monomères du second groupe, on peut utiliser plus particulièrement selon l'invention :

l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4, l'acide undécenoïque-10, 15 l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyloxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminoacétique, l'acide vinyloxyacétique.

Parmi les monomères du troisième groupe, on peut utiliser plus 20 particulièrement selon l'invention :

l'octanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le palmitate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le laurate d'allyle, le laurate de méthallyle, le stéarate d'allyle, le stéarate de méthallyle, l'isostéarate d'allyle, l'isostéarate de méthallyle, le béhénate 25 d'allyle, le béhénate de méthallyle, le laurate de crotyle, l'oléate d'allyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinylacétate de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, l'allylaminoacétate de lauryle, 30 l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéarylvinyle, l'éther lauryl-allylique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéaryl-crotylique, l'allyloxy-1 dodécyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodécylthio-3 propanol-2, 35 l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1,

sans que ces énumérations soient limitatives de la portée de l'invention.

Les copolymères utilisables selon l'invention peuvent contenir 40 d'environ 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80 % de monomères du premier groupe, d'environ 5 à 25 % et de préférence d'environ 7 à 12 % de monomères du second groupe et d'environ 5 à 30 % et de préférence de 10 à 20 % de monomères du troisième groupe.

Dans un mode de réalisation préféré des laques et lotions de mise en plis selon l'invention, les copolymères décrits ci-dessus ont subi la neutralisation de leurs fonctions acides à l'aide de bases minérales ou organiques, en vue d'accroître leur solubilité pour faciliter leur utilisation.

C'est ainsi que les copolymères utilisables selon l'invention peuvent être avantageusement neutralisés avec une base minérale ou organique utilisée dans une quantité égale, par exemple, à 10 à 150 % et de préférence à 50 à 100 % de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique.

A titre d'exemple, on a avantageusement utilisé pour effectuer la neutralisation de copolymères des bases cosmétiques conventionnelles telles que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine ainsi que des amino-alcools déjà connus pour leur utilisation afin de neutraliser des polymères, tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propane-diol-1,3 etc...

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme de solution, de gel, de crème, de mousse; elle peut être conditionnée sous forme d'aérosol.

A titre d'exemple une laque aérosol pour cheveux peut être réalisée en introduisant 1 à 4% d'un copolymère utilisable selon l'invention, éventuellement neutralisé, dans un mélange constitué par 1/4 à 1/3 en poids d'alcool et 2/3 à 3/4 en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression.

Une lotion de mise en plis selon l'invention peut être, par exemple, réalisée en introduisant dans une solution hydro-alcoolique ayant un titre de 0 à 70 % en alcool, un à trois pour cent en poids par rapport à la solution, d'un copolymère utilisable selon l'invention, de préférence neutralisé.

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent également comporter les adjuvants cosmétiques conventionnels tels que des plastifiants, des parfums, des colorants, des produits cationiques, pour faciliter le démêlage, des produits non-ioniques pour assurer la péptisation des parfums, de l'urée pour faciliter la pénétration dans la fibre, des silicones pour améliorer la brillance, ou d'autres résines cosmétiques.

La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constitue un copolymère obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des trois groupes suivants :

Le premier groupe comprenant :
le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate de méthallyle,

le propionate de méthallyle, le butyrate de méthallyle, l'acétate d'allyle, le propionate d'allyle, le butyrate d'allyle, l'acétate de crotyle, le propionate de crotyle, le butyrate de crotyle, le crotonate de méthyle, le crotonate de butyle, le crotonate d'octyle, le vinyl-
 5 acétate d'éthyle, l'allylacétate de butyle, l'allylacétate d'hexyle, l'allyloxy acétate d'éthyle, l'allyloxy acétate d'octyle, l'allylthio acétate d'éthyle, l'allylthio acétate d'octyle, l'allylamino acétate d'éthyle, l'allylamino acétate d'octyle, l'allylmalonate de diéthyle, l'undécylénate de méthyle, le crotyloxyacétate de butyle, le méthal-
 10 lyoxyacétate d'éthyle, le vinyloxyacétate d'éthyle.

Le second groupe comprenant :

l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4, l'acide undécenoïque-10, l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyl-
 15 oxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminoacétique, l'acide vinyloxyacétique.

Le troisième groupe comprenant :

l'octanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le palmitate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le laurate d'allyle, le laurate de méthallyle, le stéarate d'allyle, le stéarate de méthal-
 20 lyle, l'isostéarate d'allyle, l'isostéarate de méthallyle, le béhénate d'allyle, le béhénate de méthallyle, le laurate de crotyle, l'oléate d'allyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinyl- acétate de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de
 25 lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, l'allylaminoacétate de lauryle, l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéarylvinyle, l'éther lauryl-ally-
 lique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéarylcrotylique, l'allyl-
 30 oxy-1 dodecyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2, l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1,

Les copolymères selon l'invention peuvent contenir d'environ 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80 % de monomères du premier groupe, d'environ 5 à 25 % et de préférence d'environ 7 à 12 % de monomères du
 35 second groupe et d'environ 5 à 30 % et de préférence de 10 à 20 % de monomères du troisième groupe.

La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constitue un copolymère d'acétate de vinyle avec au moins un monomère appartenant à chacun des deux groupes suivants :

40 Le premier groupe comprenant : l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4, l'acide undécenoïque-10, l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique,

l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyloxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminocacétique.

Le second groupe comprenant :

- 5 le laurate de crotyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinylacétate de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, l'allylaminocacétate de lauryle, l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéarylvinyle, l'éther lauryl-allylique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéarylcrotylique, l'allyloxy-1 dodecyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2, l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1.

- 15 Les copolymères selon l'invention peuvent contenir d'environ 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80% d'acétate de vinyle, d'environ 5 à 25% et de préférence d'environ 7 à 12% de monomères du premier groupe et d'environ 5 à 30% et de préférence de 10 à 20% de monomères du second groupe.

- 20 La présente invention a également pour objet le produit industriel nouveau que constituent les copolymères décrits ci-dessus qui ont subi la neutralisation de leurs fonctions acides à l'aide de bases minérales ou organiques, en vue d'accroître leur solubilité pour faciliter leur utilisation dans les compositions cosmétiques.

- 25 C'est ainsi que les copolymères selon l'invention peuvent être avantageusement neutralisés avec une base minérale ou organique utilisée dans une quantité égale, par exemple à 10 à 150% et de préférence à 50 à 100% de la quantité correspondant à une neutralisation stoechiométrique.

- 30 A titre d'exemple, on a avantageusement utilisé pour effectuer la neutralisation de copolymères des bases cosmétiques conventionnelles telles que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine ainsi que des amino-alcools déjà connus pour leur utilisation afin de neutraliser des polymères tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 etc...

- 35 Les copolymères selon l'invention peuvent être préparés par copolymérisation en phase liquide par exemple dans un solvant tel que de l'alcool ou du benzène. Cependant il est préférable de réaliser la polymérisation en masse ou en suspension.

- 40 Ces polymérisations peuvent s'effectuer en présence de catalyseurs de polymérisation tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azobisisobutyronitrile, la concentration du catalyseur étant comprise par exemple entre 1 et 5% et de préférence entre 1,5 et 3 %

du poids de monomères entrant dans la réaction.

La polymérisation en suspension qui permet d'obtenir le copolymère sous forme de perles s'effectue dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur tel que l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique (produit connu sous la marque Carbopol) ou l'hydroxyéthyl-cellulose (connu sous la marque Cellosize).

La concentration du colloïde protecteur peut être par exemple de 0,06 à 1 % par rapport au poids de monomère.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention, on va en décrire maintenant à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif plusieurs exemples de mise en oeuvre.

EXEMPLES DE PREPARATION

Exemple 1

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide pentenoïque-4 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On place dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et d'un tube adducteur d'azote 3 429 g d'une solution aqueuse à 1 % d'hydroxyéthylcellulose connue sous la dénomination commerciale de Cellosize.

Après barbotage d'azote on introduit sous agitation le mélange suivant :

- acétate de vinyle	1 929 g
- acide pentenoïque-4	257 g
- stéarate d'allyle	386 g
- azobisisobutyronitrile	32,15 g

On porte à reflux sous agitation et sous azote. Après un temps d'environ huit heures, la polymérisation est terminée. On laisse refroidir, on essore et on sèche. On obtient le copolymère, qui se présente sous forme de perles, avec un rendement de 75 %.

Exemple 2

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 70 %; acide pentenoïque-4 10 %, laurate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 72 % le copolymère cherché se présentant sous forme de perles.

Exemple 3

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide butenoïque-3 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 70 %.

Exemple 4

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 71,5 %, acide butenoïque-3 8,5 %, laurate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 60 % le copolymère cherché.

Exemple 5

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 80 %, acide pentenoïque-4 10 %, éther stéarylvinyle 10 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 80 %.

Exemple 6

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 71,5 %, acide pentenoïque-4 8,5 %, laurate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 75 % le copolymère cherché.

Exemple 7

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide crotonique 10 %, laurate de crotyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 60 %.

Exemple 8

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide crotonique 10 %, crotonate de lanoline 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 60 % le copolymère cherché.

Exemple 9

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 80 %, acide crotonique 10 %, éther stéarylvinyle 10 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 72 %.

Exemple 10

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 80 %, acide crotonique 10 %, octène-1 10 %.

On place dans un réacteur de 500 cc, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube adducteur d'azote, le mélange de monomères suivant :

- acétate de vinyle 160 g
- acide crotonique 20 g
- octène-1 20 g
- peroxyde de benzoyle 2,35 g

5 (pureté 85 %)

On chauffe à reflux sous agitation et sous azote. Au cours de la polymérisation le mélange s'épaissit et quand la polymérisation est terminée, après 5 à 6 heures, le polymère se présente sous forme d'une masse solide que l'on évacue à chaud.

10 Après refroidissement on obtient avec un rendement quantitatif un produit transparent légèrement coloré en jaune et que l'on peut broyer.

Exemple 11

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 80 %, acide crotonique 10 %, hexadécène-1 10 %.

15 On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 10.

On obtient avec un rendement quantitatif le copolymère cherché.

Exemple 12

20 Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide crotonique 10 %, oléate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 81 % le copolymère cherché.

Exemple 13

25 Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide crotonique 10 %, crotonate d'oléyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 70 % le copolymère cherché.

30 Exemple 14

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 80 %, acide crotonique 10 %, allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2 10 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

35 On obtient avec un rendement de 74 % le copolymère cherché se présentant sous forme de perles.

Exemple 15

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 80 %, acide crotonique 10 %, allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2 10 %.

40 On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 70 % le copolymère cherché.

exemple 16Préparation d'un copolymère en perles :

acétate de vinyle 70 %, acide crotonique 10 %, octanoate de vinyle 20%.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

5 On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 70 %.

Exemple 17

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 70 %, acide crotonique 10 %, stéarate d'allyle 10 %, stéarate de vinyle 10%.

10 On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 75 % le copolymère cherché se présentant sous forme de perles.

Exemple 18

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 75 %, acide allyloxy-acétique 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 71 % le copolymère cherché.

Exemple 19

20 Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 71,5 %, acide allyloxyacétique 8,5 %, laurate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement de 73 %.

Exemple 20

Préparation d'un copolymère en perles : Acétate de vinyle 66,5 %, acide crotonique 8,5 %, laurate de vinyle 25 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

30 On obtient avec un rendement de 72 % le copolymère cherché.

Exemple 21

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 75 %, acide allyloxyacétique 10 %, laurate d'allyle 15 %.

35 On place dans un réacteur de 500 ml, muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'un tube adducteur d'azote, le mélange de monomères suivant :

- Acétate de vinyle	112,5 g
- Acide allyloxyacétique	15 g
- Laurate d'allyle	22,5 g
40 - Peroxyde de benzoyl	1,9 g

(à 85 % de pureté)

On chauffe à reflux sous agitation et sous azote. Au cours de la polymérisation le mélange s'épaissit. Après 20 heures, la polymérisation est terminée. Après refroidissement on obtient avec un rendement quantitatif un produit légèrement coloré en jaune et que l'on peut broyer.

Exemple 22

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 75 %, acide allyloxypropionique 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21, ci-dessus.

On obtient avec un rendement quantitatif le copolymère cherché.

Exemple 23

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 71,5 %, acide allyloxypropionique 8,5 %, laurate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21.

On obtient le copolymère cherché avec un excellent rendement.

Exemple 24

Préparation d'un copolymère en masse : acétate de vinyle 75 %, acide allyloxyacétique 10 %, laurate de crotyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21.

On obtient avec un rendement quantitatif le copolymère cherché.

Exemple 25

Préparation d'un copolymère en masse : Propionate de vinyle 75 %, acide crotonique 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement quantitatif.

Exemple 26

Préparation d'un copolymère en masse : Propionate de vinyle 75 %, acide allyloxyacétique 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21.

On obtient avec un rendement quantitatif le copolymère cherché.

Exemple 27

Préparation d'un copolymère en masse : Acétate de vinyle 37,5 %, propionate de vinyle 37,5 %, acide allyloxyacétique 10 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 21.

On obtient le copolymère cherché avec un rendement quantitatif.

Exemple 28

Préparation d'un copolymère en perles : acétate de vinyle 70 %; acétate d'allyle 10 %, acide allyloxyacétique 10 %, stéarate d'allyle 10 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 78 %, le copolymère cherché.

Exemple 29

Préparation d'un copolymère en masse : Acétate de vinyle 77,5 %, acide allyloxyacétique 7,5 %, stéarate d'allyle 15 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 21.

On obtient avec un rendement quantitatif le copolymère cherché.

Exemple 30

Préparation d'un copolymère en perles : Acétate de vinyle 71,5 %, acide pentenoïque 8,5 %, stéarate de vinyle 20 %.

On opère dans les mêmes conditions que celles décrites à l'exemple 1.

On obtient avec un rendement de 68 % le copolymère cherché.

EXEMPLES D'APPLICATIONEXEMPLE A

Pour réaliser une laque aérosol pour cheveux, on prépare une solution ayant la composition suivante :

- copolymère décrit dans l'exemple 5 8 g
- diisopropylamine 0,693 g
- parfum 0,30 g
- alcool éthylique absolu q.s.p. 100 g

On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 47 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 28 g de produit connu sous la marque de Fréon 12.

On obtient par pulvérisation une laque brillante et non hygroscopique.

EXEMPLE B

Pour réaliser une laque aérosol pour cheveux, on prépare une solution ayant la composition suivante :

- copolymère décrit dans l'exemple 5 6 g
- diisopropylamine 0,462 g
- palmitate de butyle 0,25 g
- parfum 0,30 g
- alcool éthylique absolu q.s.p. 100 g

On conditionne 30 g de cette solution dans une bombe aérosol avec

50 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 20 g de produit connu sous la marque de Fréon 12.

Cette composition convient particulièrement bien comme laque.

EXEMPLE C

5 On obtient une lotion de mise en plis selon l'invention en réalisant la solution ayant la composition suivante :

- copolymère décrit dans l'exemple 2 1,8 g
- triéthanolamine q.s.p. pH 7,4
- alcool éthylique q.s.p. 50°
- 10 - eau q.s.p. 100 ml

On applique 20 ml de cette solution sur des cheveux lavés et essorés. On observe un bon démêlage sur cheveux humides. Après séchage, le laquage et la brillance sont excellents. On constate une grande facilité de démêlage et une bonne nervosité de la chevelure.

EXEMPLE D

15 On obtient une lotion de mise en plis selon l'invention en réalisant la solution ayant la composition suivante :

- copolymère décrit dans l'exemple 4 2,5 g
- triéthanolamine q.s.p. pH 7
- 20 - alcool éthylique q.s.p. 60°
- eau q.s.p. 100 ml

Après application les résultats sont excellents, particulièrement remarquables en ce qui concerne la brillance, l'absence de poissage et la facilité de démêlage.

EXEMPLE E

25 On obtient une lotion de mise en plis selon l'invention en réalisant la solution ayant la composition suivante :

- copolymère décrit dans l'exemple 3 1,5 g
- amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. pH 7,3
- 30 - alcool éthylique q.s.p. 50°
- parfum 0,1 g
- eau q.s.p. 100 ml

On applique 20 ml de cette solution sur une chevelure décolorée, préalablement lavée et essorée.

35 On constate d'excellents résultats de démêlage, de douceur, de brillance et de tenue de mise en plis, même par temps humide.

EXEMPLE F

On prépare une lotion de mise en plis ayant la composition suivante :

- 40 • Copolymère préparé selon l'exemple 30 2 g
- aminoéthylpropanediol q.s.p. 100 % de neutralisation
- Cetavlon 0,1 g

- . Alcool cétylique q.s.p. 50°
- . Eau q.s.p. 100 cc

Les résultats obtenus par application de cette lotion de mise en plis sont excellents. Cette lotion apporte aux cheveux non seulement du corps et de la nervosité, mais aussi beaucoup de brillance. On constate une absence totale de poudrage au coup de peigne. Elle confère aux cheveux un gainage parfait et de ce fait, une tenue de mise en plis très supérieure à celle obtenue avec les lotions classiques.

EXEMPLE G

- 10 . Copolymère préparé selon l'exemple 20 2 g
- . aminoéthylpropanediol q.s.p. 100 % de neutralisation
- . Cetavlon 0,1 g
- . Alcool cétylique q.s.p. 50°
- . Eau q.s.p. 100 cc
- 15 Les résultats obtenus sont aussi satisfaisants que ceux décrits dans l'exemple F.

EXEMPLE H

- . Copolymère préparé selon l'exemple 29 2 g
- . aminoéthylpropanediol q.s.p. 100 % de neutralisation
- 20 . Cetavlon 0,1 g
- . Alcool cétylique 50°
- . Eau q.s.p. 100 cc
- Les résultats obtenus sont aussi satisfaisants que ceux décrits à l'exemple F.

25 EXEMPLE I

- . Copolymère préparé selon l'exemple 22 2 g
- . Aminoéthylpropanediol q.s.p. 100 % de neutralisation
- . Cetavlon 0,1 g
- . Alcool cétylique 50°
- 30 . Eau q.s.p. 100 cc
- Cette lotion donne aux cheveux un pouvoir fixant important et surtout une brillance excellente. Ils sont doux au toucher, très faciles à démêler. Ce type de lotion convient en particulier pour cheveux sensibilisés ou desséchés.

35 EXEMPLE J

On prépare une solution ayant la composition suivante :

- . Copolymère préparé selon l'exemple 23 2 g
- . aminoéthylpropanediol q.s.p. 100 % de neutralisation
- . Cetavlon 0,1 g
- 40 . Alcool cétylique 50°
- . Eau q.s.p. 100 cc

Les résultats obtenus sont aussi satisfaisants que ceux décrits à

l'exemple I.

EXEMPLE K

On réalise une laque aérosol pour cheveux dont la solution est de composition suivante :

- . Copolymère préparé selon l'exemple 21 4 g
- 5 . amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. 100 % de neutralisation
- . parfum 0,3 g
- . alcool absolu q.s.p. 100 g

On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 47 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 28 g de produit
10 connu sous la marque de Fréon 12.

EXEMPLE L

On réalise une laque aérosol pour cheveux, en préparant une solution ayant la composition suivante :

- . Copolymère préparé selon l'exemple 24 8 g
- 15 . amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. 100 % de neutralisation
- . parfum 0,25 g
- . alcool absolu q.s.p. 100 g

On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 47 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 28 g de produit
20 connu sous la marque de Fréon 12.

On obtient une laque très forte.

EXEMPLE M

Pour réaliser une laque aérosol pour cheveux, on prépare une solution ayant la composition suivante :

- 25 . Copolymère préparé selon l'exemple 27 4 g
- . amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. 100 % de neutralisation
- . myristate de butyle 0,2 g
- . parfum 0,10 g
- . Alcool absolu q.s.p. 100 g

30 On conditionne 30 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 35 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 35 g de produit connu sous la marque de Fréon 12.

On obtient par pulvérisation une laque brillante et d'un fort pouvoir laquant.

35 EXEMPLE N

Pour réaliser une laque aérosol pour cheveux, on prépare une solution ayant la composition suivante :

- . Copolymère préparé selon l'exemple 28 4 g
- 40 . Alcool absolu q.s.p. 100 g

On conditionne 25 g de cette solution dans une bombe aérosol avec 47 g de produit connu sous la marque de Fréon 11 et 28 g de produit con-

nu sous la marque de Fréon 12.

On obtient par pulvérisation une laque forte gainant le cheveu d'un film brillant.

- R E S U M E -

5 La présente invention a pour objet :

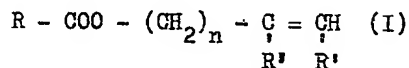
1°) - Une composition cosmétique telle qu'une laque ou une lotion de mise en plis caractérisée par le fait qu'elle contient en solution dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des trois groupes sui-
10 vants :

- le premier groupe étant constitué par les esters d'alcools insaturés et d'acides carboxyliques saturés à courte chaîne, les esters d'alcools saturés à courte chaîne et d'acides insaturés, les chaînes carbonées de ces composés pouvant être éventuellement interrompues par des
15 hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents tels que, -O-, -S-, -NH- et pouvant également présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome,

- le second groupe étant constitué par des acides insaturés dont les chaînes carbonées peuvent éventuellement être interrompues par des hétéroatomes ou des hétérogroupe divalents tels que -O-, -S-, -NH- et
20 peuvent présenter des groupements hydroxy substitués en β par rapport à l'hétéroatome,

- le troisième groupe étant constitué par les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé, les esters des acides insaturés du
25 second groupe et d'un alcool saturé ou insaturé linéaire ou ramifié comportant de 8 à 18 atomes de carbone ou d'un alcool de lanoline, les éthers alcoyl-vinyls, les éthers alcoyl-allyls, les éthers alcoyl-méthallyls ou les éthers alcoyl-crotyls, et les α -oléfines,

30 2°) - Une composition selon le point 1, caractérisée par le fait que les monomères du premier groupe sont pris dans le groupe que constituent les esters insaturés d'acides carboxyliques à courte chaîne de formule :



35 dans laquelle

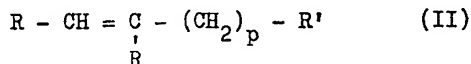
R représente un radical hydrocarboné saturé linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

n représente un nombre égal à 0 ou 1,

40 R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone.

3°) - Une composition selon le point 1, caractérisée par le fait

que les monomères du premier groupe sont pris dans le groupe que constituent les esters saturés à courte chaîne d'acides insaturés de formule :



5

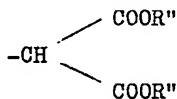
dans laquelle :

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,

p est un nombre entier ayant une valeur comprise entre 0 et 10,

10

R' représente le radical -COOR'' ou le radical



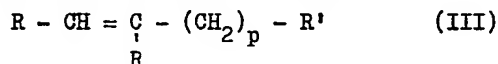
dans lesquels :

15

R'' représente un radical hydrocarboné linéaire saturé comportant de 1 à 8 atomes de carbone.

4°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 3, caractérisée par le fait que les monomères du second groupe sont pris dans le groupe que constituent les monomères de formule

20



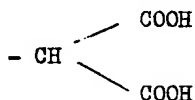
dans laquelle :

R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,

25

p est un nombre entier compris entre 0 et 10,

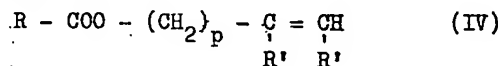
R' représente soit le radical COOH soit le radical



30

5°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 4, caractérisée par le fait que les monomères du troisième groupe sont pris dans le groupe que constituent les esters d'acides à longue chaîne et d'alcool insaturé de formule :

35



dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné à chaîne linéaire ou ramifiée saturée ou insaturée comportant de 8 à 22 atomes de carbone,

R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5

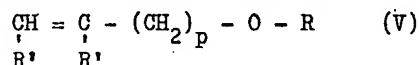
40

atomes de carbone, p est un nombre entier pouvant prendre la valeur 0 ou 1.

6°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 4, caractérisée

sée par le fait que les monomères du troisième groupe sont pris dans le groupe que constituent des esters d'un acide insaturé de formule III ci-dessus avec un alcool comportant 8 à 18 atomes de carbone ou un alcool de lanoline.

- 5 7°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 4, caractérisée par le fait que les monomères du troisième groupe sont pris dans le groupe que constituent les éthers de formule :



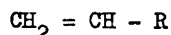
- 10 dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comportant de 2 à 18 atomes de carbone, éventuellement hydroxylé ou alcoylé, et dont la chaîne carbonée comporte des groupes intermédiaires tels que des hétéroatomes,

- 15 R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle de 1 à 5 atomes de carbone,

p représente un nombre entier égale à 0 ou à 1.

- 20 8°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 4, caractérisée par le fait que les monomères du troisième groupe sont pris dans le groupe que constituent les α -oléfines de formule :



dans laquelle :

R représente un radical hydrocarboné linéaire comportant de 4 à 18 atomes de carbone.

- 25 9°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 8, caractérisée par le fait que les monomères du premier groupe sont pris dans le groupe que constituent :

l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate de méthallyle, le propionate de méthallyle, le butyrate de méthallyle, l'acétate d'allyle, le propionate d'allyle, le butyrate d'allyle, l'acétate de crotyl, le propionate de crotyl, le butyrate de crotyl, le crotonate de méthyle, le crotonate de butyle, le crotonate d'octyle, le vinylacétate d'éthyle, l'allylacétate de butyle, l'allylacétate d'hexyle, l'allyloxy-acétate d'éthyle, l'allyloxy-acétate d'octyle, l'allylthio-acétate d'éthyle, l'allylthio-acétate d'octyle, l'allylamino-acétate d'éthyle, l'allylamino-acétate d'octyle, l'allylmalonate de diéthyle, l'undécylénate de méthyle, le crotyloxy-acétate de butyle, le méthallyloxyacétate d'éthyle, le vinyloxyacétate d'éthyle.

- 40 10°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 9, caractérisée par le fait que les monomères du second groupe sont pris dans le groupe que constituent : l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4,

l'acide undécénoïque-10, l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyloxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminoacétique, l'acide vinyloxyacétique.

- 5 11°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 10, caractérisée par le fait que les monomères du troisième groupe sont pris dans le groupe que constituent : l'octanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le palmitate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le laurate d'allyle, le laurate de méthallyle, le stéarate d'allyle, le stéarate de méthallyle, l'isostéarate d'allyle, l'isostéarate de méthallyle, le béhénate d'allyle, le béhénate de méthallyle, le laurate de crotyle, l'oléate d'allyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinylacétate de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, 10 l'allylaminoacétate de lauryle, l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéaryl-vinyle, l'éther lauryl-allylique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéaryl-crotylique, l'allyloxy-1 dodecyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2, 20 l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1.

12°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 11, caractérisée par le fait que le copolymère contient de 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80 % de monomères du premier groupe.

- 25 13°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 12, caractérisée par le fait que le copolymère contient de 5 à 25 % et de préférence de 7 à 12 % de monomères du second groupe.

- 14°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 13, caractérisée par le fait que le copolymère contient de 5 à 30 % et de préférence de 10 à 20 % de monomères du troisième groupe. 30

- 15°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 14, caractérisée par le fait que les copolymères sont neutralisés avec une base organique ou minérale à un taux de neutralisation compris entre 10 et 150 % et de préférence entre 50 et 100 % du taux correspondant à la 35 stoechiométrie.

- 16°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 15, caractérisée par le fait que les copolymères sont neutralisés à l'aide des bases choisies dans le groupe constitué par la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine 40 et les amino-alcools tels que l'amino-2 méthyl-2 propanol-1, et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

- 17°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 16, caractérisée par le fait que les copolymères sont neutralisés avec une base organique ou minérale à un taux de neutralisation compris entre 10 et 150 % et de préférence entre 50 et 100 % du taux correspondant à la stoechiométrie.

térisée par le fait qu'elle constitue une laque aérosol comportant un mélange de 1/4 à 1/3 en poids d'alcool et de 2/3 à 3/4 en poids d'un gaz propulseur liquéfié sous pression, ce mélange renfermant en solution 1 à 4 % en poids de copolymère.

5 18°) - Une composition selon le point 17, caractérisée par le fait que l'alcool est un alcool aliphatique anhydre tel que l'isopropanol ou l'éthanol.

19°) - Une composition selon le point 17, caractérisée par le fait que le gaz propulseur est constitué par au moins un hydrocarbure fluoré-chloré.

20°) - Une composition selon au moins un des points 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle constitue une lotion de mise en plis contenant en solution hydroalcoolique ayant un degré compris entre 0 et 70 %, de 1 à 3 % en poids par rapport à la solution de copolymère.

15 21°) - Un copolymère utilisable en cosmétique et caractérisé par le fait qu'il est obtenu par copolymérisation d'au moins un monomère de chacun des groupes suivants :

- le premier groupe étant constitué par :

le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'acétate de méthallyle, 20 le propionate de méthallyle, le butyrate de méthallyle, l'acétate d'allyle, le propionate d'allyle, le butyrate d'allyle, l'acétate de crotyle, le propionate de crotyle, le butyrate de crotyle, le crotonate de méthyle, le crotonate de butyle, le crotonate d'octyle, le vinylacétate d'éthyle, l'allylacétate de butyle, l'allylacétate d'hexyle, l'allyloxyacétate d'éthyle, l'allyloxyacétate d'octyle, l'allylthioacétate d'éthyle, l'allylthioacétate d'octyle, l'allylamino-acétate d'éthyle, l'allylamino-acétate d'octyle, l'allylmalonate de diéthyle, l'undécylé- 25 nate de méthyle, le crotyloxyacétate de butyle, le méthallyloxyacétate d'éthyle,

30 - le second groupe étant constitué par :

l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4, l'acide undécenoïque-10, l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyloxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminoacéti- 35 que ;

- le troisième groupe étant constitué par :

l'octanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le palmitate de vinyle, le stéarate de vinyle, l'isostéarate de vinyle, le laurate d'allyle, le laurate de méthallyle, le stéarate d'allyle, le stéarate de méthallyle, 40 l'isostéarate d'allyle, l'isostéarate de méthallyle, le béhénate d'allyle, le béhénate de méthallyle, le laurate de crotyle, l'oléate d'allyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinylacétate ..

de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, l'allylaminoacétate de lauryle, l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéaryl-vinyle, l'éther lauryl-allylique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéaryl-crotylique, l'allyloxy-1 dodecyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2, l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1.

22°) - Un copolymère selon le point 21, caractérisé par le fait qu'il contient de 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80 % de monomères du premier groupe.

23°) - Un copolymère selon au moins un des points 21 et 22, caractérisé par le fait qu'il contient de 5 à 25 % et de préférence de 7 à 12 % de monomères du second groupe.

24°) - Un copolymère selon au moins un des points 21 à 23, caractérisé par le fait qu'il contient de 5 à 30 % et de préférence de 10 à 20 % de monomères du troisième groupe.

25°) - Un copolymère utilisable en cosmétique caractérisé par le fait qu'il est obtenu par copolymérisation d'acétate de vinyle avec au moins un monomère de chaque groupe suivant :

- le premier groupe étant constitué par :

l'acide butenoïque-3, l'acide pentenoïque-4, l'acide undécenoïque-10, l'acide allylmalonique, l'acide crotonique, l'acide allyloxyacétique, l'acide crotyloxyacétique, l'acide méthallyloxyacétique, l'acide allyloxy-3-propionique, l'acide allylthioacétique, l'acide allylaminoacétique ;

- le second groupe étant constitué par :

le laurate de crotyle, le crotonate d'oléyle, le crotonate de lanoline, le vinylacétate de lauryle, l'allylacétate de stéaryle, l'allyloxyacétate de lauryle, l'allylthioacétate de lauryle, l'allylaminoacétate de lauryle, l'allylmalonate de dioctyle, l'undécylénate d'octyle, l'éther cétyl-vinyle, l'éther stéarylvinyle, l'éther lauryl-allylique, l'éther lauryl-méthallylique, l'éther stéarylcrotylique, l'allyloxy-1, dodecyloxy-3 propanol-2, l'allyloxy-1 dodecylthio-3 propanol-2, l'hexène-1, l'octène-1, le dodécène-1, l'hexadécène-1, l'octadécène-1, l'eicosène-1.

26°) - Un copolymère selon le point 25, caractérisé par le fait qu'il contient d'environ 50 à 90 % et de préférence de 65 à 80 % d'acétate de vinyle, d'environ 5 à 25 % et de préférence 7 à 12 % de monomère du premier groupe et d'environ 5 à 30 % et de préférence 10 à 20 % de monomère du second groupe.

27°) - Un copolymère selon au moins un des points 21 à 26, caractérisé par le fait qu'il est neutralisé avec une base organique ou minérale à un taux de neutralisation compris entre 10 et 150 % et de préférence entre 50 et 100 % du taux correspondant à la stoechiométrie.

28°) - Un copolymère selon le point 27, caractérisé par le fait
5 qu'il est neutralisé à l'aide des bases choisies dans le groupe constitué par la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines, la morpholine et les amino-alcools tels que l' amino-2 méthyl-2 propanol-1, et l' amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

29°) - Un procédé de préparation des copolymères selon au moins
10 un des points 21 à 28, caractérisé par le fait qu'on effectue la polymérisation des monomères présents dans les proportions correspondant à la nature du polymère que l'on recherche, en présence d'un catalyseur tel que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, ou d'azobisisobutyronitrile.

15 30°) - Un procédé selon le point 29, caractérisé par le fait qu'on utilise le catalyseur à une concentration de 1 à 5 % et de préférence de 1,5 à 3 % par rapport au poids de monomères.

31°) - Un procédé selon au moins un des points 29 et 30, caractérisé par le fait qu'on effectue la polymérisation en solution dans un
20 solvant tel que l'alcool ou le benzène.

32°) - Un procédé selon au moins un des points 29 et 30, caractérisé par le fait qu'on effectue la polymérisation en suspension dans l'eau en présence d'un colloïde protecteur tel que l'alcool polyvinylique, l'acide polyacrylique ou l'hydroxyéthyl-cellulose ayant une
25 concentration de 0,06 à 1 %.

33°) - Un procédé selon au moins un des points 29 et 30, caractérisé par le fait qu'on effectue la polymérisation en masse.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.